

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 luglio 1910.*

---

*Astrofisica — Osservazioni astrofisiche della cometa Halley, eseguite nell'Osservatorio di Catania. Nota preliminare del Corrispondente A. Riccò.*

I metodi di osservazione, la distribuzione del lavoro, gli strumenti adoperati per questa cometa sono stati gli stessi come per la cometa 1910 *a* <sup>(1)</sup>. Se non che dal 7 maggio 1910 (data astronomica) ho fatto uso anche del refrattore di Merz di 30 cm. apertura, e nel periodo del maggiore sviluppo della cometa ho fatto applicare davanti all'obbiettivo Zeiss un prisma di Flint molto pesante (densità 3,979) coll'angolo rifrangente di 20°, costituendo così una *prismatic camera*, colla quale si fotografava lo spettro della cometa.

Il periodo più proficuo per le nostre osservazioni è stato il mese di maggio, e ad esso principalmente si riferisce il seguente compendio dei risultati.

Occorre appena di dire che prima del passaggio della cometa davanti al sole, cioè prima del 18 maggio, le osservazioni sono state fatte tra il nascere della cometa e l'aurora; che dopo il 18 maggio sono state fatte tra il crepuscolo vespertino ed il tramonto dell'astro; si sono quindi incontrate le solite difficoltà e limitazioni alla esecuzione delle osservazioni e specialmente delle fotografie, dipendentemente dal chiarore crepuscolare: a cui si è aggiunta spesso la contrarietà del tempo singolarmente cattivo per la Sicilia.

(<sup>1</sup>) V. questi Rendiconti, vol. XIX, fasc. 5°, 1° sem., pag. 260.

Cominciamo dalle osservazioni visuali.

*Nucleo*: era piuttosto che un dischetto, un punto stelliforme, più o meno distinto e luminoso. Secondo i confronti fotometrici con stelle, fatti dall'Astronomo, prof. A. Bemporad, risultano le seguenti grandezze del nucleo:

1910 aprile	19	<sup>g</sup> 3,8	1910 maggio	13	<sup>g</sup> 5,0
"	20	4,5	"	14	4,3
"	21	3,5	"	21	5,3
"	24	5,5	"	24	5,3
"	25	4,2	"	26	5,7
" maggio	3	4,8	"	27	5,9
"	4	4,7	"	29	6,5
"	5	4,0	"	30	6,6
"	6	4,7	"	31	6,3
"	8	5,1	giugno	1	6,7
"	12	3,2	"	2	6,8

Si hanno dunque delle oscillazioni brusche e complicate.

Dal nucleo ho visto partire dei piccoli getti luminosi, rivolti al sole o lateralmente, nei giorni 7, 8, 12, 13, 14 maggio.

*Chioma*: ha avuto sempre contorno parabolico, ed è stata generalmente più lucida al lato sud: spesso si è notato uno spazio interno men chiaro.

*Coda*: quasi sempre dritta, poco divergente, non molto lucente; leggermente concava verso nord il 12 maggio, appena convessa verso nord il 18.

Le lunghezze da me stimate, o dedotte dalla posizione della estremità della coda fra le stelle, sono le seguenti:

1910 maggio	4	7°	1910 maggio	18	110°
"	5	15	"	21	14
"	7	17	"	26	15
"	9	> 17	"	29	16
"	12	40	"	31	8
"	13	48	" giugno	1	7
"	14	80	"	2	6

*Fotografie della cometa*: il dott. Horn, Assistente (ora Astronomo aggiunto all'Osservatorio di Torino) ha preso le seguenti fotografie, per lo più a tre, a tre simultaneamente, come fu fatto per la cometa 1910 a.

Coll'equatoriale fotografico . . .	n. 29
Coll'obbiettivo Zeiss . . . . .	" 14
Coll'obbiettivo Voigtländer . . .	" 31



Ho l'onore di presentare all'Accademia come saggio una diapositiva, ottenuta dalla fotografia fatta coll'equatoriale fotografico l'8 maggio; una diapositiva, ottenuta dalla fotografia fatta col Voigtländer il 7 maggio ed una positiva su carta, ottenuta dalla fotografia fatta colla *prismatic camera* il 7 maggio.

Generalmente le immagini fotografiche non differiscono notevolmente e non presentano rilevanti singolarità in confronto alle immagini visuali che si sono osservate molto semplici e regolari: però deve segnalarsi la complicazione degli involuppi nella testa della cometa, ottenuti nella fotografia del 21 maggio.

*Spettro*: le osservazioni visuali fatte da me con spettroscopio a fessura hanno dato lo spettro continuo del nucleo, generalmente ben distinto, esteso dal rosso (ben riconoscibile a fessura larga) fino oltre la riga bleu ( $\lambda = 472$ ) della cometa; inoltre ho osservato le tre solite righe, o meglio zone, bleu, verde, gialla dei composti di carbonio, finora più generalmente attribuite agli idrocarburi, ma che recentemente A. Fowler<sup>(1)</sup> con accuratissime esperienze ha dimostrato essere date da un ossido di carbonio, più probabilmente dal monossido, a bassa pressione. Delle dette zone la verde era più lunga e più forte delle altre, come ordinariamente. Forse in causa della piccola dispersione, data dal piccolo spettroscopio che adopravo, non ho potuto distinguere dalla zona gialla la vicina riga del sodio, che altri hanno osservata.

Ho sospettata la presenza di una quarta zona nel rosso, che forse è quella che io ed altri hanno osservato in precedenti comete lucide.

Ho misurato col macromicrometro lo spettro di  $\alpha$  *Virginis*, preso colla predetta *prismatic camera*, e la fotografia migliore dello spettro della cometa; e quindi ho costruita la curva delle lunghezze d'onda, servendomi di 7 righe note dell'idrogeno nello spettro di  $\alpha$  *Virginis* e delle 3 zone principali, ben note, delle comete: e così ho potuto determinare le lunghezze d'onda, o piuttosto semplicemente identificare tutte le zone visibili nello spettro della cometa; ed ho ottenuto:

Lunghezze d'onda	Sostanze	Forme della immagine	
388 $\mu\mu$	Cianogeno	Globulare	In tutte le lastre
404	Composto di carbonio	Piccolo nodo	
423	Cianogeno	" "	
439	Composto di carbonio	" "	
472	Composto di carbonio (zona bleu)	Grande nodo ed imma- gine della cometa	Nelle lastre isocroma- tiche
518	Composto di carbonio (zona verde)	Piccolo nodo	
563	Composto di carbonio (zona gialla)	Nodo ed immagine del- la cometa	

(<sup>1</sup>) Monthly Notices, apr. 1910, pag. 484.

In tutte le fotografie lo spettro continuo del nucleo comincia alla zona principale del cianogeno ( $\lambda = 388$ ), e questa costituisce una immagine monocrometrica globulare della testa della cometa, indicante che il cianogeno non si estende nella coda.

In tutte le lastre la zona bleu, che corrisponde al massimo principale della loro sensibilità, dà un forte nodo nello spettro continuo del nucleo ed una immagine completa della cometa, estesa fin  $10^\circ$ .

Nelle lastre isocromatiche (*cromo*) di Tensi la zona gialla, che corrisponde al loro massimo secondario di sensibilità, dà un forte nodo ed una immagine della cometa, però estesa non più di  $1^\circ$ .

Nelle fotografie fatte dopo il 18 maggio con lastre isocromatiche Wratten, nelle quali la sensibilità è molto uniforme, e pertanto il secondo massimo è poco rilevante, la zona gialla è assai debole, e lo spettro continuo del nucleo si estende fino al rosso aranciato, circa a  $\lambda = 660$ . Nelle lastre *Tensi* lo spettro continuo si arresta alla zona gialla. Nelle lastre *Lumière* (etichetta violetta) lo spettro continuo del nucleo arriva soltanto fino al luogo della zona verde, ma questa non si vede.

Venendo alle osservazioni fatte il giorno 18, in cui la cometa passò dinanzi al sole, e la coda poteva incontrare la terra, dirò che prima dell'alba, la coda la quale avrebbe dovuto esser in iscorcio, e perciò breve o nulla, era invece lunghissima, estesa fino a  $\theta$  Aquilae ed alla Via Lattea, cioè circa  $110^\circ$ ; ed invece di giacere sull'eclittica, faceva con essa un angolo di  $18^\circ$ , ossia  $180^\circ - 18^\circ = 162^\circ$  (secondo il calcolo fatto dall'Astronomo aggiunto Dr. G. Zappa): dunque giaceva nel piano dell'orbita della cometa, che ha appunto l'inclinazione di circa  $162^\circ$ . Evidentemente poi la coda era molto deviata verso ponente, ossia indietro, rispetto al suo moto proprio geocentrico, come succede ordinariamente nelle comete.

Dunque la coda nel tempo del passaggio del nucleo sul disco solare non ha incontrata la terra; come d'altronde aveva già preannunziato il prof. Millosevich, il quale calcolò l'angolo che il cerchio massimo « sole e nucleo » formava col cerchio massimo « nucleo e un punto dell'asse della coda » di coordinate equatoriali osservate il 16 maggio (t. astr.), elemento questo di base per poter dedurre l'angolo del raggio vettore coll'asse della coda nel piano dell'orbita, stimando in pari tempo la dimensione angolare trasversa della coda alla distanza di essa dal nucleo di circa 24 milioni di chilometri, la lunghezza metrica totale della coda essendo stata calcolata sulla stima della lunghezza totale angolare. Il calcolo grossolano del non incontro fu fatto nell'ipotesi che la sezione trasversale fosse un circolo. In data anteriore anche il dott. Antoniazzi, dell'Osservatorio astronomico di Padova, aveva determinato l'angolo che formavano fra di loro i cerchi massimi sopradetti.

Sorto il sole, io ed il dott. Zappa abbiamo cercato su di esso la cometa



fino alle 17<sup>h</sup>,55<sup>m</sup> con diversi cannocchiali, muniti di varii ingrandimenti e di diversi oscuratori e vetri colorati, ed anche per proiezione; e mentre si vedevano benissimo le macchie solari, non abbiamo visto traccia alcuna della cometa.

Nello stesso tempo del passaggio sono state eseguite dall'Assistente, sig. Taffara, 4 fotografie della fotosfera allo spettreliografo colla luce violetta della riga H del calcio: ma nulla vi si è trovato che possa riferirsi alla cometa.

Nella notte del 18 e nella giornata seguente nulla si è osservato di particolare nel cielo e nell'aria; soltanto all'Osservatorio Etneo, alla altitudine di 2950<sup>m</sup>, si è visto per  $\frac{3}{4}$  d'ora intorno al sole nascente una aureola bianca col diametro di circa 3°.

**Chimica-fisica** — *Sulle proprietà colloidali, e particolarmente sul trasporto elettrico dell'amido* (<sup>1</sup>). Nota del Corrispondente F. BOTTAZZI e di C. VICTOROW (da Kasan).

Le ricerche recenti di Maquenne e Roux ed altri (vedi « Bibliografia » alla fine di questa Nota) non lasciano più alcun dubbio sul fatto che la « salda d'amido » forma una soluzione colloidale complessa, nella quale, insieme con sali minerali (specie fosfati), si trovano almeno due polisaccaridi: uno relativamente semplice, che dà una soluzione perfetta, è caratterizzato dalla reazione bleu pura con lo iodo, ed è stato detto *Amiloso*; l'altro assai più complesso, che nella salda d'amido preparata alla pressione ordinaria si trova allo stato di sospensione più o meno grossolana, dà una reazione bleu-rossastra o addirittura rossastra con lo iodo ecc., ed è stato detto *Amilopectina*; e probabilmente varii gradi intermedi di condensazione, fino a quello più alto che corrisponde al materiale onde sono costituite le pellicole o involucri solidi stratificati del grano d'amido.

Importa conoscere come questi polisaccaridi di varia complessità influiscono nel determinare le proprietà colloidali delle soluzioni d'amido.

Secondo Wolff e Fernbach, la salda d'amido del commercio è sempre acida alla fenoltaleina, e si comporta come se contenesse fosfati primari e secondari. Se si riscalda a 120° C amido di patate, parte in acqua distillata, parte in acqua comune (contenente calcio), si trova che la viscosità della soluzione di salda d'amido fatta con acqua comune è molto maggiore di quella della soluzione fatta con acqua pura; e ciò dipende dal fatto che il

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

calcio neutralizza una parte dei fosfati contenuti nell'amido. Infatti, comunque si faccia tale neutralizzazione (p. e. con carbonato di sodio o di potassio; con carbonato di calcio l'effetto è più cospicuo), la viscosità della soluzione è sempre più alta. L'effetto opposto, cioè diminuzione della viscosità, si osserva quando si tratta l'amido a freddo con acido cloridrico in soluzione molto diluita, poi lo si lava con acqua distillata fredda e finalmente lo si scioglie in acqua pura a caldo.

Gli autori non danno alcuna interpretazione del fatto osservato dal punto di vista della chimica colloidale, ma esso ha per noi una grande importanza.

Evidentemente, gli alcali agevolano il passaggio dell'amido allo stato di micelle colloidali e l'imbibizione del colloide, e permettono il formarsi di una soluzione colloidale (onde aumento della viscosità), mentre gli acidi determinano la formazione di granuli grossolani e la disimbibizione del colloide e fanno sì che la soluzione colloidale si trasformi in sospensione. Il fatto osservato da Wolff e Fernbach ricorda le nostre osservazioni sulle soluzioni dei saponi.

Le conclusioni che più ci riguardano dell'importantissimo lavoro di Maquenne e Roux sono queste. Gli autori affermano che l'amido è una sostanza essenzialmente eterogenea formata di maltosani, i più abbondanti dei quali appartengono alla famiglia degli amilosì. Ad essi l'amido deve « sa forme et la plupart de ses propriétés, entre autres celles de bleuir par l'iode et de se dissoudre en partie dans l'eau chaude; mais il en possède d'autres qui n'appartiennent à aucun degré aux amyloses, comme par exemple celle de fournir de l'empois et de se saccharifier en deux temps sous l'action du malt ». Gli amilosì danno soluzioni perfette con l'acqua e gli alcali; l'amilopectina è quella sostanza che rende mucilaginoso la salda d'amido e le conferisce proprietà colloidali, fra le quali la proprietà di gelificare. Gli autori formulano nel seguente modo, per la prima volta, la distinzione fra amilosì e amilopectina.

« On doit comprendre sous le nom d'amyloses tous les termes de la famille de corps qui bleuissent par l'iode, se dissolvent entièrement dans la potasse ou l'eau surchauffée et se saccharifient sans production de dextrines résiduelles.

« Les moins condensés constituent les divers amidons solubles; les termes supérieurs ne se dissolvent à l'état pur que sous pression, vers 150°-155°, mais ils forment avec les premiers des mélanges eutectiques entièrement solubles dans l'eau bouillante.

« L'amylose peut affecter à la même température deux formes distinctes: l'une dissoute, qui est immédiatement saccharifiable et colorable par l'iode, l'autre solide, qui résiste au malt et ne donne pas d'iodure bleu. Celle-ci représente peut-être un état polymérisé de la première...



« A côté de l'amylose l'amidon naturel renferme 15 à 20 % d'un principe mucilagineux que nous proposons d'appeler *amyopectine* ».

Essa « ...se gonfle sans se dissoudre sensiblement dans l'eau bouillante ou les alcalis », non s'imbluisse con iodo. « L'empois d'amidon est constitué par une solution parfaite d'amylose, épaissie par de l'amyopectine ».

Il primo lavoro di Malfitano (1906) ci interessa, perchè questi per il primo ha fatto l'ultrafiltrazione di soluzioni chiare di amido attraverso membrane di collodion. Egli ha potuto constatare « que la matière amylocée est intimement liée à des électrolytes, des phosphates alcalins et alcalino-terreux ». « Les produits solubles seulement à haute température (amylocellulose) ...paraissent constitués de micelles contenant des électrolytes pas du tout ou faiblement dissociés, tels les phosphates alcalino-terreux ».

Ma le ricerche di Fouard ci hanno fatto avanzare assai più nella conoscenza delle proprietà colloidali dell'amido. Nel primo lavoro egli conferma le relazioni dei sali minerali col colloide; osserva che gli acidi minerali coagulano la salda d'amido, tanto più a freddo, mentre il calore e gli alcali restituiscono l'amido coagulato in soluzione, « de sorte que cet amidon colloidal est le premier colloïde organique bien défini présentant le phénomène de réversibilité ».

È bene qui dire subito che ciò che coagula o gelifica della soluzione d'amido è l'amilopectina, mentre l'amiloso rimane in soluzione, come noi abbiamo potuto ripetutamente constatare. Si tratta, dunque, di un caso di reversibilità per gli acidi e alcali e per le temperature alte e basse; fatto quest'ultimo, che è stato recentemente studiato in modo speciale da Malfitano, il quale ha osservato un vero fenomeno di coagulazione per congelamento, analogo a quello di precipitazione per raffreddamento della sieraalbumina purissima <sup>(1)</sup>.

Secondo Fouard, i sali che idrolizzandosi danno reazione acida agiscono come gli acidi, e quelli che danno reazione alcalina, come gli alcali. Secondo lui, gli idrogenioni contraggono i granuli di amido, che perciò si approssimano alla forma solida; gli idrossilioni al contrario li portano verso la soluzione. I fosfati aderenti all'amido, secondo che assorbono o cedono un idrogenione, secondo che diventano fosfati acidi o alcalini, in dipendenza dalla reazione del liquido perigranulare, solidificano o dissolvono l'amido; mentre agiscono, dunque, come regolatori della reazione del succo cellulare, determinano anche la immobilità o la mobilitazione dell'amido per la pianta. A eguale concentrazione di  $H^+$ , quasi tutti gli acidi esercitano lo stesso potere coagulante sull'amido, entro certi limiti di concentrazione; nelle stesse condizioni quasi tutti gli alcali esercitano un egual potere stabilizzante sulla soluzione. Un eccesso di ioni o di molecole neutre esercita un'azione anti-coagulativa.

(1) Vedi F. Bottazzi, Arch. di Fisiol., VII, pag. 680 (nota), 1909.

Anche Fouard ha filtrato attraverso collodion la soluzione di amido demineralizzato. L'ultrafiltrato presentava la trasparenza e la fluidità dell'acqua pura; era una soluzione perfetta di amido in acqua; dava la reazione bleu tipica con lo iodo, con colorazione omogenea di tutto il liquido e senza precipitato; non presentava il fenomeno di Tyndall; sottoposto per 4 ore all'azione di un forte campo elettrico (22 Volta per centimetro), non si verificò alcun trasporto materiale (*« aucun changement visible n'apparaît dans la région des électrodes »*); presentava una viscosità pochissimo superiore a quella egualmente concentrata di saccarosio, moltissimo inferiore a quella di una soluzione ordinaria egualmente concentrata di salda di amido.

Le ricerche di Gatin-Gruzevska non hanno aggiunto nulla di nuovo a quanto prima conoscevamo dell'amido. Ella ha solamente annunziato un metodo assai semplice di separare l'amiloso dall'amilopectina, trattando l'amido a freddo con soluzione 1 % di NaOH finchè non si gonfia completamente e poi neutralizzando con acido acetico, che precipita l'amilopectina. Secondo l'A., l'iodo colora l'amiloso in *« bleu franc »* e gli involucri di amilopectina in *« bleu violacé »*.

Abbiamo preparato la soluzione d'amido nel seguente modo, che ricorda il metodo di preparazione del glicogeno dagli organi, secondo Pflüger. L'amido di commercio di ottima qualità fu mescolato con acqua (1:4), e poi lentamente e agitando continuamente fu buttato in una soluzione concentrata (60 %) di KOH. Il liquido fu riscaldato per tre ore a bagno-maria bollente, poi raffreddato, finalmente trattato con un volume doppio di alcool 96 %, il quale determina la formazione di un grosso coagulo. Dopo 24 ore, il coagulo fu spezzettato, lavato abbondantemente con alcool, poi sciolto a caldo in poca acqua. Dopo il raffreddamento la soluzione d'amido fu di nuovo precipitata con alcool; il precipitato fu lavato sul filtro con alcool e disseccato nel vuoto.

Di questo precipitato alcoolico ci siamo serviti per fare soluzioni di amido (circa 2 %), che venivano dializzate fino a scomparsa della reazione alcalina. L'acqua in cui erano immersi i dializzatori fu concentrata per vedere se conteneva amido, sostanze precipitabili dall'acido fosfowolframico o zucchero; ma la ricerca dette sempre risultato negativo.

Durante la dialisi, nella soluzione d'amido si forma un precipitato fiocoso. Raccolto sul filtro e lavato con acqua, questo dà reazione rossastra, con l'iodo, mentre il liquido soprastante contenuto nel dializzatore dà reazione bleu tipica. Il precipitato risulta evidentemente di amilopectina. Il fatto dimostra che non è l'amiloso che stabilizza l'amilopectina, ma l'alcali; come questo viene eliminato per dialisi, l'amilopectina precipita. La precipitazione per dialisi, però, è parziale. Se infatti si acidifica il liquido dializzato, questo si



intorbidata, e dopo 24 ore si presenta diviso in due strati, uno superiore limpidissimo e uno inferiore torbido contenente un precipitato; lo strato superiore dà reazione bleu tipica, l'inferiore dà reazione bleu-rossastra.

Se si sottopone all'azione di un forte campo elettrico la soluzione di amido, preparata nel modo sopra descritto, in poche ore si osserva abbondante trasporto anodico <sup>(1)</sup> di una sostanza che con l'iodo dà intensa reazione bleu-violetta. La soluzione era stata dializzata fino al punto da non dare più reazione alcalina alla fenolftaleina.

Se si aggiunge alla soluzione d'amido NaOH o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in quantità tale da conferire al liquido una netta reazione alcalina o acida, trasporto elettrico dell'amido non si osserva più. La concentrazione oltre la quale la NaOH inibisce il trasporto sta intorno al valore  $\frac{n}{200}$ . L'acido solforico

invece l'inibisce a concentrazione di molto inferiore. Soluzioni  $\frac{n}{1500}$  o

$\frac{n}{2000}$  già inibiscono il trasporto. L'alcali e l'acido debbono però agire in modo diverso; infatti l'acido produce un precipitato nella soluzione, l'alcali no. E che la reazione acida nella soluzione produca un precipitato è dimostrato anche dal fatto che spesso, negli esperimenti fatti con la soluzione neutra alla fenolftaleina, contenente però sempre sali, all'imboccatura del tubo ad U di sinistra, cioè dal lato dell'anodo, si vede un turacciolo di precipitato che si prolunga fino al fondo del vaso mediano. L'acido, dunque, inibisce il trasporto perchè precipita il colloide altrimenti capace di migrare; l'alcali invece l'inibisce probabilmente per le stesse ragioni per cui inibisce il trasporto del glicogeno <sup>(2)</sup>, e per ciò la sua concentrazione dev'essere maggiore per produrre l'effetto.

Abbiamo trattato la soluzione di amido, già dializzata, con acido fino a produrre il massimo precipitato di amilopectina, e quindi abbiamo dializzato, fino a scomparsa della reazione acida, tanto il liquido soprastante (A), quanto la porzione sottostante contenente il precipitato di amilopectina (B).

Numerose ricerche di cataforesi ci hanno dimostrato che mentre il liquido (B) dà abbondante trasporto anodico di amilopectina, nel liquido (A) non avviene alcuno spostamento di materia amilacea nè verso l'anodo nè verso il catodo. E poichè il liquido (A) contiene principalmente amiloso, mentre il liquido (B) contiene l'amilopectina con poco amiloso, è chiaro che l'amiloso non presenta il fenomeno di trasporto elettrico, e però differisce notevolmente dai comuni colloidi, contrariamente all'amilopectina, la quale, anche dopo il trattamento con KOH a caldo, conserva, come del resto il

<sup>(1)</sup> Ci siamo serviti del solito apparecchio, descritto da uno di noi (B.), per esperimenti di cataforesi (Arch. di Fisiol., VII, pag. 613, 1909).

<sup>(2)</sup> Ved. Bottazzi, Arch. di Fisiol., VII, pag. 624, 1909.

glicogeno, i caratteri di colloide finissimamente suddiviso in granuli sospesi nel liquido.

Abbiamo anche separato l'amilopectina, precipitata con acido, dall'amiloso, filtrando il liquido in cui era avvenuta la precipitazione. Il precipitato di amilopectina fu lavato sul filtro con alcool, poi raccolto e disseccato nel vuoto.

Il filtrato contenente l'amiloso fu trattato con alcool, il precipitato di amiloso fu lavato anch'esso su un filtro con alcool, raccolto e disseccato nel vuoto.

Sull'amiloso e l'amilopectina così separati e relativamente purificati, quindi sciolti in acqua, furono ripetuti gli esperimenti di cataforesi, che dettero l'identico risultato: nessun trasporto elettrico dell'amiloso, nemmeno dopo 5 giorni di passaggio della corrente; trasporto anodico dell'amilopectina in soluzione neutra, nessun trasporto in liquido avente reazione nettamente alcalina o acida.

L'amiloso e l'amilopectina si comportano diversamente di fronte all'alcool. L'amiloso trattato con alcool dà prima un precipitato finemente granuloso, che dopo 2-3 giorni si raccoglie al fondo del recipiente in forma di una massa compatta bianco-nivea, la quale durante il disseccamento nel vuoto diventa trasparente e un poco grigia. L'amilopectina precipitata con alcool forma invece masse friabili.

Abbiamo separato l'amiloso dall'amilopectina anche mediante l'ultrafiltrazione, servendoci dell'apparecchio di R. Burian <sup>(1)</sup>, che ringraziamo per la cortesia con cui lo mise a nostra disposizione.

I filtri furono preparati con soluzioni di gelatina variamente concentrate, disseccati all'aria, induriti in soluzione 4 % di formaldeide, lavati per due giorni all'acqua corrente e conservati in alcool 60 %. La soluzione 1,5 % di amido introdotta nell'apparecchio fu coperta di uno strato di olio di paraffina, per evitare l'azione ossidante dell'ossigeno, di cui ci servivamo per produrre le pressioni da 2 a 5 atmosfere.

L'ultrafiltrato fu diviso in più porzioni: le prime eran sempre più o meno torbide, le ultime limpidissime come acqua. Evidentemente nelle prime c'era un poco di amilopectina.

Le porzioni limpide di ultrafiltrato non dettero alcun trasporto. Nelle porzioni torbide non ci fu nemmeno vero trasporto verso il vaso anodico, ma si svolse un fenomeno, che equivale al trasporto: vale a dire, si osservò costantemente la formazione di un turacciolo di precipitato all'imboccatura del tubo ad U di sinistra, cioè verso l'anodo, che si prolungava fino al fondo del vaso mediano.

(<sup>1</sup>) R. Buriau. Zur Methodik der Ultrafiltration. Zentr. f. Physiol., XXIII, n. 22, pag. 767, 1910.



Questo fatto si spiega facilmente. La soluzione d'amido, in questi esperimenti di ultrafiltrazione, non fu dializzata. Ora si sa che l'amido contiene molti sali. Questi, durante il passaggio della corrente, si elettrolizzano e danno forte reazione acida, che dall'imboccatura del tubo ad U di sinistra mano mano invade tutto il liquido contenuto nel vaso mediano.

L'amilopectina tenta di migrare verso l'anodo, ma alla detta imboccatura incontra un ambiente acido, ed è precipitata, formando il turacciolo dianzi detto. In tutti gli esperimenti, la reazione del liquido nel vaso mediano fu trovata nettamente acida.

Le nostre ricerche confermano le osservazioni di Maquenne e Roux e di Fouard, e aggiungono qualche altro dato alla conoscenza delle proprietà colloidali dell'amido.

La soluzione di amido, comunque preparata, contiene almeno due sostanze nettamente distinguibili (oltre, forse, a sostanze intermedie non individualizzabili). Una sostanza è l'*amiloso*. Essa è un polisaccaride che non riduce, ma dà una reazione bleu intensa e pura con l'iodo; forma coll'acqua una soluzione colloidale perfetta, paragonabile per trasparenza ecc. a una soluzione di saccarosio o maltosio; è però sempre un colloide, perchè non si diffonde attraverso le membrane dei dializzatori (di « viscose » Leune); ma filtra sotto pressione nell'apparecchio di ultrafiltrazione.

L'altra sostanza è l'*amilopectina*. Questa forma nell'acqua una sospensione di granuli più o meno grossi visibilissimi all'ultramicroscopio, tanto meno instabile quanto più alcali il liquido contiene; è precipitata dagli acidi, e precipita già in parte durante la dialisi in conseguenza dell'eliminazione dell'alcali; non passa attraverso gli ultrafiltri, o solo in piccola quantità e nelle prime porzioni di ultrafiltrato; presenta trasporto anodico, come il glicogeno, in liquido neutro poverissimo di elettroliti, ma in presenza di un eccesso di alcali, ovvero di un eccesso di acido o di sale, il trasporto non avviene più, nel primo caso per ragioni ignote (probabilmente analoghe a quelle per cui anche il glicogeno nelle stesse condizioni non migra più verso l'anodo), nel secondo caso perchè l'acido aggiunto o quello che si forma per elettrolisi del sale precipita l'amilopectina; dà con lo iodo una reazione rossastra, che però varia secondo che l'amilopectina è più o meno inquinata di amiloso.

Verosimilmente l'amiloso rappresenta uno stato di passaggio dal saccaride cristallizzabile (maltosio) ai polisaccaridi più complessi organizzati, uno dei quali è l'amilopectina. Esso è importante, anche perchè c'istruisce sul modo come una dopo l'altra si manifestano le proprietà colloidali in una sostanza cristalloide principalmente per il progressivo condensarsi delle molecole di questo in particelle sempre più grandi. Infatti non si può negare

che l'amiloso sia già un colloide (sebbene esso non migri sotto l'influenza di un forte campo elettrico e presenti una viscosità di poco superiore a quella di una soluzione egualmente concentrata di saccarosio Fouard), poichè non si diffonde attraverso le membrane dei dializzatori e dà la reazione tipica con lo iodo; ma è un colloide, relativamente all'amilopectina e al glicogeno, molto semplice.

## APPENDICE.

Colgo l'occasione per aggiungere che, avendo fatto nuovi esperimenti di cataforesi sulla « sialalbumina neutra » (cioè dializzata tanto da presentare i caratteri dell'« albumina neutra » di Pauli, la quale però presenta sempre trasporto anodico), ho trovato che l'aggiunta di alcali o di acidi in eccesso pure ne inibisce il trasporto elettrico, mentre se vi s'aggiunge pochissimo alcali essa presenta trasporto anodico, e se vi si aggiunge pochissimo acido, trasporto catodico. In presenza di un eccesso di elettroliti, dunque, tanto l'albumina, quanto il glicogeno e l'amilopectina non migrano più, sotto l'influenza di un campo elettrico, nè verso l'anodo nè verso il catodo (B).

## BIBLIOGRAFIA

### RIGUARDANTE LE PROPRIETÀ COLLOIDALI DELL'AMIDO.

- J. Wolff et A. Ferubuc. « De quelques circonstances qui influent sur l'état physique de l'amidon ». C. R. de l'Acad. d. Scienc., CXL, 1403, 1905.
- L. Maquenne et E. Roux. « Recherches sur l'amidon et sa saccharification ». Annal. d. Chim. et d. Phys. (8), IX, 179, 1906.
- G. Malfitano. « Les matières amylacées étudiées à l'aide de nos connaissances sur l'état colloïdal ». C. R. de l'Ac. d. Scienc., 3 sept. 1906 e 11 sept., 1905.
- E. Fouard. « Sur les propriétés colloïdales de l'amidon ». C. R. de l'Acad. d. Scienc., CXLIV, 501, 1907.
- Idem. Ibidem, 1366, 1907.
- Idem. Ibidem, CXLVI, 285, 1908.
- M.me Gatin-Gruzewska. « Contribution à l'étude de la composition du grain d'amidon ». C. R. Soc. de Biol., LXIV, 178, 7 février 1908.
- Idem. « Sur la composition du grain d'amidon ». C. R. de l'Acad. d. Scienc., CXLVI, 540, 1908.
- E. Maquenne. « Observations sur la Note de M.me Gatin-Gruzewska ». Ibidem., p. 542.
- G. Malfitano et A. Moschkoff. « Sur la coagulation de la matière amylacée par congélation ». C. R. de l'Acad. d. Scienc., 14 mars 1910.



Chimica — *Sulla precipitazione dell'acido arsenico col molibdato ammonico* <sup>(1)</sup>. Nota di G. MADERNA, presentata dal Socio R. NASINI.

La precipitazione dell'acido arsenico e rispettivamente degli arseniati per mezzo del molibdato ammonico può avvenire in soluzione neutra ed in soluzione acida, sia per acidi minerali che per acidi organici.

*Precipitazione in soluzione acida per acidi minerali la cui acidità sia superiore a grammi 0,030 di joni H per cento circa.* — Analogamente a quanto si osserva per la precipitazione dell'acido fosforico come fosfomolibdato ammonico, l'acido più conveniente per la precipitazione dell'acido arsenico in tali condizioni è l'acido nitrico.

Per una determinazione quantitativa è necessaria la presenza di nitrato d'ammonio; perchè, anche se l'assenza di quest'ultimo sale possa essere in buona parte controbilanciata dalla presenza di un notevole eccesso di molibdato ammonico, pur tuttavia nel liquido filtrato si notano quantità più o meno grandi di acido arsenico, se il nitrato ammonico non è presente in discreta quantità.

L'acido nitrico nella soluzione non deve trovarsi in grande eccesso; si osserva però, come del resto per l'acido fosforico, che l'azione solvente dell'eccesso di acido nitrico (in presenza di nitrato ammonico) può essere soppressa da un corrispondente aumento nella quantità di molibdato ammonico impiegato.

La quantità di molibdato ammonico necessaria per la precipitazione di un determinato peso di anidride arsenica è funzione di due fattori: concentrazione ed acidità della soluzione. L'influenza di questi due fattori venne studiata nel modo seguente: a 10 cm<sup>3</sup> di una soluzione di acido arsenico, contenente gr. 0,080 di As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcolata come piroarseniato di magnesio, venivano aggiunti 15 cm<sup>3</sup> di una soluzione di nitrato ammonico, contenente 370 grammi di tale sale per litro, le quantità di acqua e di acido nitrico determinate, e si portava quindi all'ebollizione; si aggiungeva poi il molibdato ammonico solido, si faceva bollire per tre minuti circa; si filtrava lavando in seguito per decantazione col medesimo liquido impiegato per il lavaggio del fosfomolibdato ammonico (200 gr. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + 160 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> conc. per 4 litri di soluzione).

Lavorando in queste condizioni, che sono le più convenienti per ottenere una rapida deposizione dell'arsenomolibdato, e quindi una determinazione

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica tecnologica del R. Istituto tecnico superiore di Milano.

pure rapida, si osserva che, impiegando 60 cm<sup>3</sup> di acqua e cm<sup>3</sup> 2.5 di acido nitrico concentrato ( $d_{15} = 1.30$ ), la quantità di molibdato da impiegarsi perchè la precipitazione sia completa è di gr. 1.60 circa. Con gr. 1.3 circa il liquido filtrato, dopo una prima ebollizione, fatto nuovamente rimane sempre giallo e contiene arsenico. Per diluizione metà o concentrazione doppia, sempre colla medesima quantità di acido nitrico, la quantità di molibdato d'ammonio da impiegarsi è di circa gr. 0.3 ÷ 0.5 maggiore. Impiegando infine una quantità doppia di acido nitrico, nelle medesime condizioni di diluizione, la quantità di arsenomolibdato che precipita è circa  $\frac{2}{3}$  di quella che si ottiene, impiegando, s'intende, la medesima quantità di reattivo precipitante.

Il precipitato che si ha in tali condizioni di acidità è giallo; esso si forma ad una temperatura poco discosta dai 100 gradi, temperatura superiore a quella di formazione del fosfomolibdato ammonico.

*Precipitazione in soluzione acida per acidi minerali e la cui acidità sia inferiore a gr. 0.030 di joni H per cento circa.* — In questo caso l'arsenomolibdato che si forma è bianco; la sua temperatura di formazione, come quella della modificazione gialla, è intorno ai 100 gradi. Esso è quasi insolubile in acqua calda (gr. 0.010 di  $\text{As}_2\text{O}_5$  ‰ calcolata come piroarseniato di magnesio), praticamente insolubile in acqua contenente nitrato ammonico (gr. 370 di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  per litro). Le condizioni migliori per una precipitazione quantitativa da una soluzione, avente l'acidità indicata, sono le seguenti: ad una soluzione di acido arsenico (rispettivamente arseniati) che è bene non contenga più di gr. 0.100 di  $\text{As}_2\text{O}_5$  (calcolata come  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) e che sia ridotta a piccolo volume (10 ÷ 15 cm<sup>3</sup>), si aggiungono 15 cm<sup>3</sup> della soluzione più volte indicata di nitrato ammonico e si porta all'ebollizione; si aggiunge quindi la quantità necessaria di molibdato ammonico e si fa bollire per qualche tempo. Si lascia depositare il precipitato formato, si lava per decantazione con acqua calda contenente nitrato ammonico; si scioglie quindi l'arsenomolibdato in ammoniaca e si precipita l'acido arsenico colla miscela magnesiacca, raccogliendo e calcinando l'arseniato ammonico magnesiacco colle cautele necessarie.

La quantità di molibdato di ammonio necessaria per la precipitazione di gr. 0.100 di  $\text{As}_2\text{O}_5$  calcolata come piroarseniato di magnesio è all'incirca di gr. 1.5. Una soluzione di acido arsealco che direttamente dava come  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  gr. 0.082 di  $\text{As}_2\text{O}_5$  per ogni 10 cm<sup>3</sup>, passando per l'arsenomolibdato giallo diede gr. 0.0815 e per l'arsenomolibdato bianco gr. 0.081 sempre di  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  per lo stesso volume.

*Precipitazione dell'arsenomolibdato in soluzione acida per acidi organici.* — La precipitazione dell'arsenomolibdato in presenza di acidi organici fu studiata nelle stesse condizioni nelle quali venne studiata la precipitazione dell'acido fosforico col medesimo precipitante. A 10 cm<sup>3</sup> della



soluzione di acido arsenico contenente gr. 0.082 di  $A_2O_3$ , calcolata come  $Mg_2A_2O_7$ , vennero aggiunti 15 cm<sup>3</sup> della solita soluzione di nitrato ammonico, oppure lo stesso volume di acqua distillata, quindi le quantità stabilite dei vari acidi organici e si portò il tutto all'ebollizione; si aggiunsero poi quantità variabili di molibdato ammonico solido, si fece bollire per tre minuti circa, si lasciò depositare il precipitato formatosi, lo si lavò con acqua contenente nitrato ammonico, e si procedette quindi alla determinazione dell'acido arsenico col solito metodo, previo ridiscioglimento del precipitato in ammoniaca.

I risultati delle varie determinazioni sono raccolti nelle tabelle I e II: la prima si riferisce alle determinazioni fatte in presenza di nitrato ammonico, la seconda a quelle eseguite in assenza di questo sale.

TABELLA I.

GRAMMI DI MOLIBDATO D'AMMONIO									
	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Acido tartarico (gr. 5.25) . .	pic. prec.	pic. prec.	0.024	0.049	0.073	0.083	—	—	0.080
» ossalico (gr. 4.75) . .	non prec.	non prec.	non prec.	0.041	—	—	0.079	0.082	0.081
» citrico (gr. 5.25) . . .	pic. prec.	pic. prec.	0.024	—	0.067	0.074	0.0815	—	0.081
» acetico (gr. 4.20) . . .	—	precipita	0.065	0.075	0.081	—	0.081	—	0.061
» succinico (gr. 4.40) . .	—	0.063	0.082	—	0.082	—	0.081	0.081	0.082
» ftalico (gr. 3.1) . . .	—	0.063	—	0.079	—	0.080	—	0.082	0.079

TABELLA II.

GRAMMI DI MOLIBDATO AMMONICO									
	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Acido tartarico (gr. 5.25) . .	. . . forte riduzione; non precipita . . .					pic. prec.	pic. prec.	—	—
» ossalico (gr. 4.75) . .	—	—	—	0.050	0.081	0.082	0.082	—	0.083
» citrico (gr. 5.25) . . .	—	—	pic. prec.	0.059	0.063	0.080	0.080	—	0.082
» acetico (gr. 4.20) . . .	—	0.059	—	0.066	—	—	0.078	0.080	—
» succinico (gr. 4.40) . .	—	0.080	0.082	—	—	0.080	0.082	—	—
» ftalico (gr. 3.1) . . .	—	0.068	—	0.075	—	0.076	—	0.080	0.079

Il precipitato che si forma è sempre bianco, eccettuati il caso della precipitazione in presenza di acido tartarico e nitrato ammonico, e quello della precipitazione in presenza di acido citrico (con o senza nitrato ammonico) e di 10 grammi di molibdato ammonico.

Non sempre però si ottengono le medesime modificazioni coi vari acidi. Così mentre impiegando 1÷2 grammi di acido tartarico anche usando 20 grammi di molibdato ammonico si ottiene l'arsenomolibdato bianco, impiegando 5 gr. e più (fino ad 8 grammi) del medesimo acido anche coll'impiego di un eccesso di molibdato si ottiene la forma gialla. Per l'acido ossalico invece si ottiene sempre la modificazione bianca, e solo quando si impiegano 8 grammi di tale acido il liquido sovrastante comincia a colorarsi in giallo, contenendo arsenico. Per l'acido citrico infine la forma gialla non si ottiene che in determinati casi.

Se ad una o più cause debba attribuirsi l'ottenimento di una modificazione a preferenza di un'altra precipitando l'arsenico col molibdato in presenza di acidi organici non si può per ora dire; non è improbabile però che l'acidità della soluzione eserciti anche in questo caso una grande influenza.

Se si confrontano i risultati ottenuti per l'acido fosforico con quelli ottenuti per l'acido arsenico nelle medesime condizioni, e se si tiene presente che la modificazione bianca dell'arsenomolibdato possiede un basso prodotto di solubilità, si giunge alla conclusione: 1°) che gli acidi tartarico ossalico, citrico formano col molibdato ammonico realmente una combinazione non jonogena; 2°) che gli acidi acetico succinico, e ftalico formano col medesimo sale delle combinazioni ionogene, a grado di dissociazione però non elevato. Sopra questo argomento mi riservo di ritornare in una prossima Nota.

*Precipitazione dell'arsenomolibdato in soluzione neutra.* — Si ottiene in questo caso la modificazione bianca: per una precipitazione quantitativa le modalità da seguirsi sono analoghe a quelle indicate per la precipitazione da soluzioni acide la cui acidità non sia superiore a gr. 0,30 di ioni H per cento circa.

I composti che si formano fra acido arsenico (rispettivamente arseniati) e molibdato ammonico si presentano essenzialmente sotto due modificazioni: la modificazione gialla e la modificazione bianca. Ad ambedue si sono attribuite formole diverse, formole nelle quali i rapporti molecolari fra  $\text{As}_2\text{O}_5$  e  $\text{M}_6\text{O}_3$  variano entro limiti assai estesi.

Per la modificazione gialla, Debray <sup>(1)</sup> stabilisce il rapporto 1 a 20, Ditte <sup>(2)</sup> il rapporto 1 a 16 ed infine Pufahl <sup>(3)</sup> il rapporto 1 a 18.

Treadwell invece, nel suo trattato di chimica analitica quantitativa, dà una formola nella quale  $\text{As}_2\text{O}_5$  e  $\text{M}_6\text{O}_3$  stanno fra loro come 1 a 24.

Il precipitato giallo che si ottiene quando si precipiti l'acido arsenico col molibdato ammonico nelle condizioni già riportate allorchè l'acidità (per acidi minerali) della soluzione è abbastanza elevata, venne raccolto, accuratamente lavato e, completamente secco, sottoposto all'analisi.

<sup>(1)</sup> C. R. 78, 1408 (1874).

<sup>(2)</sup> C. R. 102, 1021 (1886).

<sup>(3)</sup> B. Ch. Gesel. 17, 217 (1884).



Gr. 0,3582 di sostanza diedero gr. 0,0254 di  $\text{As}_2\text{Mg}_2\text{O}_7$  e gr. 0,2865 di  $\text{M}_2\text{O}_3$ , ossia 5,24 % di  $\text{As}_2\text{O}_5$  e 79,99 % di  $\text{M}_2\text{O}_3$ , da cui  $\text{As}_2\text{O}_5:\text{M}_2\text{O}_3 = 0,0228:0,555 = 1:24,34$ . Questo rapporto concorda con quello dato da Treadwell.

Alla modificazione bianca vennero pure attribuite diverse formole. Gibbs <sup>(1)</sup> mescolando soluzioni di arseniato di ammonio e di molibdato acido di ammonio ottenne un precipitato bianco cristallino, quasi insolubile in acqua fredda, in cui  $\text{As}_2\text{O}_5$  e  $\text{M}_2\text{O}_3$  stanno fra di loro come 1 a 16. Friedheim <sup>(2)</sup> facendo agire in condizioni diverse acido arsenico (od arseniati) e acido molibdico ottenne vari composti fra i quali uno analogo a quello descritto dal Gibbs.

Il composto che si forma quando si precipita l'acido arsenico con molibdato ammonico da soluzioni appena acide venne raccolto lavato e dopo essiccamento analizzato.

Gr. 0,2373 di sostanza diedero gr. 0,0179 di  $\text{M}_2\text{O}_3$  e gr. 0,024 di  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ , ossia 7,48 % di  $\text{As}_2\text{O}_5$  e 75,42 % di  $\text{M}_2\text{O}_3$ ; da cui  $\text{As}_2\text{O}_5:\text{M}_2\text{O}_3 = 0,0325:0,5237 = 1:16,10$ , analogamente a quanto è stato trovato per la prima volta dal Gibbs.

Sui composti ottenuti in presenza di acidi organici mi riservo di ritornare fra breve più ampiamente.

**Chimica vegetale. — Alcune osservazioni sulla presenza dell'acido cianidrico libero nelle piante <sup>(3)</sup>. Nota di C. RAVENNA e M. TONEGUTTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.**

L'acido cianidrico si trova nelle piante, secondo gli autori, sia allo stato di glucoside, sia libero o quasi libero. Il metodo seguito per riconoscerlo e dosarlo nelle ultime due forme, consisteva nel rendere inattivi gli enzimi agenti sui glucosidi cianogenetici versando sugli organi in esame dell'acqua bollente, e nel distillare subito dopo in corrente di vapore raccogliendo il liquido distillato su latte di magnesia, dove veniva poi eseguita la prova qualitativa del bleu di Prussia, o quella quantitativa con soluzione titolata di nitrato d'argento.

Guignard <sup>(4)</sup> per primo consigliò, come mezzo migliore per distruggere gli enzimi, la sostituzione dell'alcool bollente all'acqua. Treub <sup>(5)</sup>, seguendo

<sup>(1)</sup> Am. Chem. Journ. 3, 406.

<sup>(2)</sup> Zeit, anorg. Ch. 2, 314 (1892).

<sup>(3)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

<sup>(4)</sup> Compt. rend. 141, 16 (1905).

<sup>(5)</sup> Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, serie 2<sup>a</sup>, vol. 6<sup>o</sup>, pag. 93 sgg. (1907).

questa via, eseguì numerose determinazioni su piante svariate, comparando la azione dell'alcool a diverse concentrazioni con quella dell'acqua, e trovò che la quantità di acido cianidrico distillato era assai inferiore nel primo caso che non nel secondo. Risultato analogo egli ebbe sostituendo all'acqua da versare sulle foglie, una soluzione di cloruro di sodio bollente a 106°. In una Memoria successiva <sup>(1)</sup>, lo stesso autore, operando sul *Prunus javanica*, fa rilevare che la quantità di acido cianidrico supposto libero è minore se si introducono rapidamente le foglie nell'acqua in ebollizione, anzichè versare l'acqua sulle foglie. Tutto ciò dimostrava chiaramente che, col vecchio metodo, si raggiungeva un abbassamento di temperatura tale da permettere che gli enzimi attivissimi potessero agire, sia pure per breve tempo, sui glucosidi scindendoli in parte. Se così avviene per la maggior parte delle piante, non può però affermarsi che altrettanto succeda per tutte. Noi infatti col metodo primitivo applicato alle foglie di sambuco <sup>(2)</sup> non abbiamo ottenuto alcuna traccia di acido cianidrico il che ci fece concludere che esso, in tale pianta, si trova tutto allo stato di glucoside.

L'importanza, che va assumendo l'acido cianidrico come materiale plastico per la sintesi delle sostanze proteiche, ci fece pensare che la presenza, generalmente ammessa, del principio allo stato libero, dovesse avere un notevole interesse fisiologico. Per questa ragione, noi ci eravamo proposti di cercare come variasse la percentuale di esso nei vari periodi vegetativi. La pianta prescelta per queste esperienze fu il lauroceraso; ma dovemmo fin dal principio dare al nostro studio un indirizzo diverso da quello che avevamo stabilito e che ci portò a concludere che anche in questa pianta l'acido prussico si trova soltanto in forma glucosidica.

Della presenza dell'acido cianidrico libero nel lauroceraso è fatta menzione nella vecchia letteratura chimica. Winckler e Lepage, malgrado il parere contrario di Guibourt, sostennero infatti che nelle foglie di lauroceraso si trovano liberi acido cianidrico e benzaldeide accanto all'amigdalina amorfa, e che tanto l'acido cianidrico che la benzaldeide scompaiono durante l'essiccamento delle foglie <sup>(3)</sup>.

Abbiamo cominciato le nostre esperienze col tentare di stabilire il rapporto fra acido cianidrico libero e combinato. Le determinazioni si eseguivano ogni settimana; per l'acido prussico libero, col vecchio metodo all'acqua bollente; per quello combinato aggiungendo un po' di emulsina al residuo della distillazione dopo aver ridotto le foglie in poltiglia e, passate 24 ore di riposo, distillando ancora su latte di magnesia.

<sup>(1)</sup> Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, serie 2<sup>a</sup>, vol. 8<sup>o</sup>, pag. 114 (1909).

<sup>(2)</sup> Le stazioni sperimentali agrarie italiane, 42, 864 (1909)

<sup>(3)</sup> Lepage, Jahresbericht der Chemie (1847-1848), 710; (1849), 432; Guibourt, ibid. (1849) 433; Winckler, ibid. (1851) 519.



I risultati ottenuti furono i seguenti:

DATA	Peso foglie gr.	Distillazione diretta $\text{AgNO}_3 \frac{N}{10}$ cc.	Distillazione dopo macerazione $\text{AgNO}_3 \frac{N}{10}$ cc.	Distillazione diretta $\text{HCN} \%$	Distillazione dopo macerazione $\text{HCN} \%$
23/11	45,0	14,3	14,3	0,0917	0,0882
3/12	50,0	18,75	18,5	0,0904	0,0887
10/12	47,2	18,05	19,8	0,0952	0,1132
17/12	54,0	23,15	19,5	0,1162	0,0975
24/12	35,7	14,45	11,6	0,1093	0,0877
30/12	33,7	20,05	8,05	0,1392	0,0662
7/1	38,2	12,25	16,5	0,0866	0,1166
14/1	34,5	14,0	14,2	0,1156	0,1024
21/1	40,5	17,05	14,4	0,1485	0,0953
28/1	32,2	10,45	11,6	0,0876	0,0973

Seguendo dunque il primo metodo proposto, che, come già dicemmo, ci aveva dato in altro caso risultato attendibile, apparirebbe che una quantità notevole di acido cianidrico si trovasse libera nelle foglie di lauroceraso. In alcune delle prove menzionate, si determinò anche l'aldeide benzoica tanto nel liquido distillato direttamente come in quello ottenuto dopo aggiunta di emulsina. Non soltanto nel secondo caso, ma anche nel primo, tale sostanza risultò sempre nel rapporto stechiometrico coll'acido cianidrico trovato. Questo fatto, ed inoltre l'incostanza delle percentuali trovate in epoche assai vicine, ci fecero supporre che acido prussico e benzaldeide, ottenuti nella distillazione diretta, non si trovassero preformati nelle foglie, ma provenissero dai relativi glucosidi. Furono quindi istituite altre esperienze per avvalorare questa supposizione, applicando anzitutto al lauroceraso quei metodi che agli altri sperimentatori avevano dato risultati migliori.

Abbiamo perciò ricercato quale differenza si sarebbe ottenuta nella quantità di acido cianidrico distillata direttamente, introducendo le foglie nell'acqua bollente in confronto col primo metodo. A tal fine, un certo peso di foglie veniva ripartito in due gruppi uguali: nel primo, si eseguiva la determinazione versando l'acqua bollente sulle foglie; nel secondo, introducendo le foglie nell'acqua bollente. Si fecero due prove che diedero i risultati seguenti:

Numero d'ordine	Gruppo	Peso foglie gr.	Distillazione diretta $\text{AgNO}_3 \frac{\text{N}}{10}$ cc.	Distillazione dopo macerazione $\text{AgNO}_3 \frac{\text{N}}{10}$ cc.	Distillazione diretta HCN %	Distillazione dopo macerazione HCN %
1	1°	16,2	5,25	8,5	0,0875	0,1416
	2°	16,0	0,7	11,6	0,0118	0,1957
2	1°	7,0	2,25	2,7	0,0868	0,1041
	2°	7,0	0,5	4,7	0,0193	0,1813

Come si vede, concordemente ai risultati di Treub per il *Prunus javanica*, anche nel lauroceraso l'acido cianidrico supposto libero è in forte diminuzione quando le foglie si introducono nell'acqua bollente.

A questo punto, abbiamo fatto una prova coll'amigdalina mescolata con un poco di emulsina, per vedere se realmente quest'ultima potesse agire sul glucoside, nelle condizioni delle esperienze precedenti. Si mescolarono gr. 0,5 di amigdalina secca con gr. 0,1 di emulsina pure perfettamente secca, e si ripartì il miscuglio in 6 piccoli involucri di carta sottile. Questi si posero in un pallone, si versò l'acqua bollente e si procedette subito alla distillazione col vapore. Ad altri 6 involucri, preparati nello stesso modo venne applicato il secondo metodo; essi cioè furono introdotti nell'acqua bollente. Tanto per l'uno che per l'altro metodo si eseguirono due prove che diedero il seguente risultato:

	$\text{AgNO}_3$ cc.	HCN corrispondente gr.
1° metodo	1,65	0,0044
	1,1	0,0029
2° metodo	0,1	0,0003
	0,1	0,0003

Adoperando i due metodi coll'acqua bollente, l'emulsina non viene dunque istantaneamente distrutta di modo che il glucoside, sebbene in piccola quantità, può venire scomposto. È certo che nelle piante, ed in particolar modo per le foglie coriacee del lauroceraso, la quantità decomposta deve essere maggiore, sia per la maggiore attività degli enzimi, sia per il tempo più lungo necessario perchè le foglie possano assumere la temperatura dell'acqua.



Abbiamo perciò sperimentato in seguito tanto il metodo coll'alcool bollente come quello colle soluzioni saline. Ecco alcuni dei risultati ottenuti:

	Peso foglie gr.	AgNO <sub>3</sub> N cc. 10	HCN°/.
Alcool bollente versato sulle foglie . .	9	1,0	0,030
Foglie immerse nell'alcool bollente . .	9	0,6	0,018
Soluzione di acetato potassico bollente a 110° versato sulle foglie . . . .	8,8	1,5	0,046
Soluzione di nitrato potassico bollente a 106° versato sulle foglie . . . .	9	2	0,060
Foglie immerse nella soluzione bollente di nitrato potassico . . . . .	9	0,3	0,009

Risulta evidente che la quantità di acido cianidrico trovata è sempre inferiore quando si introducono le foglie nei liquidi in ebullizione, ma i risultati, anche operando con questo sistema, non sono concordi.

Poichè dalle nostre esperienze nulla di positivo si poteva ancora concludere, abbiamo tentato un nuovo metodo, di facile attuazione e che, crediamo, applicato ad altre piante possa dare risultati sicuri.

Le foglie, in quantità non inferiore ai 25-30 grammi, venivano immerse per un minuto, una alla volta, in una soluzione diluitissima di potassa caustica bollente, in modo che all'atto dell'immersione l'ebollizione non si dovesse così arrestare. Il liquido alcalino si acidificava quindi con acido tartarico e si sottoponeva alla distillazione in corrente di vapore, raccogliendo il distillato su soluzione di potassa. Sul liquido ottenuto si eseguiva poi la reazione del bleu di Prussia.

Con questo metodo abbiamo fatto parecchie prove e, all'infuori di un caso nel quale, dopo tre giorni, si ebbe una lievissima traccia di precipitato azzurro appena visibile a occhio nudo, non si ottenne mai, negli altri, il minimo indizio della presenza di acido prussico.

Per giungere a questo risultato è condizione necessaria l'immersione delle foglie a una per volta allo scopo di non provocare l'abbassamento di temperatura del liquido. Difatti facemmo alcune prove introducendo nella capsula parecchie foglie contemporaneamente. Si sviluppò subito dal liquido odore di benzaldeide ed il distillato diede un abbondante precipitato di bleu di Prussia. Inoltre, se si immergono le foglie a una per volta nella soluzione alcalina alla temperatura di 80°, anzichè all'ebullizione, si ritrova pure nel distillato quantità notevolissima di acido cianidrico.

Il metodo testè descritto fu, per controllo, da noi applicato al miscuglio, preparato artificialmente, di amigdalina ed emulsina. Gr. 0,5 di amigdalina e gr. 0,1 di emulsina intimamente mescolati, vennero ripartiti in dieci involucri di carta sottile e questi introdotti uno per volta nella solu-

zione alcalina bollente. Distillando quindi il liquido acidificato, non si ottenne traccia di acido cianidrico. In una esperienza successiva, altri dieci involucri furono introdotti contemporaneamente. Questa volta si ottenne ben marcata-mente nel distillato la reazione dell'azzurro di Berlino.

Da queste esperienze pare dunque che si possa concludere che nelle foglie di lauroceraso non si trova acido cianidrico libero, oppure che esso è presente in così piccola quantità da non poter essere svelata dalla sensibi-lissima reazione del bleu di Prussia.

Riteniamo che il nostro metodo, applicato anche alle altre piante cia-nidriche, possa dare risultati decisivi.

Nelle esperienze antiche già citate di Winckler e Lepage, mentre è accennata la presenza di acido cianidrico e di benzaldeide liberi nelle foglie di lauroceraso, si fa anche rilevare che queste sostanze scompaiono durante il disseccamento delle foglie stesse. Allora tale fatto era attribuito alla vola-tilizzazione di queste sostanze; ora, almeno riguardo all'acido cianidrico, si tende a dare una interpretazione diversa. È noto infatti che Couperot <sup>(1)</sup> lasciando disseccare lentamente all'aria le foglie di sambuco, riscontrò una notevole diminuzione dell'acido cianidrico; fatto che l'autore attribuì alla utilizzazione dal principio da parte delle cellule ancora viventi. Noi venimmo a conoscenza del lavoro di Couperot mentre eravamo occupati in una ricerca sulla stessa pianta e ripetemmo le sue esperienze le quali, forse perchè ese-guite su foglie troppo vecchie in causa della stagione già inoltrata, ci die-dero risultali negativi <sup>(2)</sup>. Quest'anno alcune prove fatte su foglie giovanis-sime ci dimostrarono invece che, nella maggior parte dei casi, in conformità coi risultati di Couperot, la diminuzione in acido cianidrico, durante l'essi-camento, avviene realmente. Altrettanto trovò Treub <sup>(3)</sup>, sebbene in misura più limitata, nelle sue ricerche sulle foglie di Indigofera galegoides. Era quindi interessante ripetere l'esperienza anche per il lauroceraso.

Con 75 grammi di foglie abbiamo formato tre gruppi uguali; nel primo fu determinato subito l'acido cianidrico, lasciando le foglie triturate in mace-razione per 24 ore; il secondo si fece essicare all'aria per 15 giorni; il terzo si essicò rapidamente in stufa a 130°. L'esperienza si eseguì in doppio e le rispettive analisi diedero i seguenti risultati:

	1 <sup>a</sup> prova	2 <sup>a</sup> prova
HCN % iniziale . . . . .	0,1871	0,1933
" dopo essiccamento all'aria . . .	0,0625	0,0667
" dopo essiccamento in stufa . . .	0,1099	0,1130

(<sup>1</sup>) Journal de Pharm. et de Chim., 29, 100 (1909).

(<sup>2</sup>) Le stazioni sperimentali agrarie italiane, 42, 876 (1909).

(<sup>3</sup>) Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, 2<sup>a</sup> serie, vol. 8°, pag. 96 (1909).



La diminuzione si osserva dunque massima nelle foglie seccate all'aria, ma assai notevole anche in quelle scaldate a 130°. In quest'ultimo caso, però, abbiamo dimostrato colle cartine picro sodate, introdotte a bella posta nella stufa, che l'acido cianidrico era volatilizzato; ma questo fatto deve, però, essere stato causato dalla rottura delle pareti cellulari e conseguente contatto del glucoside coll'enzima, poichè nel prolungato essiccamento a temperatura ordinaria tale volatilizzazione non avviene. Infatti abbiamo preparato, con 60 grammi di foglie, due gruppi uguali; l'uno testimone, l'altro si lasciò essicare sotto campana in presenza di cloruro di calcio, per rendere possibile l'evaporazione, e di alcune cartine picro-sodate. L'essiccamento si compì lentamente in circa un mese e le cartine picro-sodate rimasero inalterate. La prova, anche in questo caso, si eseguì in doppio, e l'analisi dimostrò una forte diminuzione nel contenuto in acido cianidrico.

	1 <sup>a</sup> prova	2 <sup>a</sup> prova
HCN % iniziale . . . . .	0,2027	0,1926
"      dopo essiccamento . . . . .	0,0691	0,0717

Mentre i vecchi risultati sono, da queste esperienze, pienamente confermati, si deve ritenere che la diminuzione osservata nel contenuto in acido prussico non sia dovuta a volatilizzazione del principio, ma ad una vera utilizzazione di esso per parte delle foglie.

**Mineralogia.** — *Studio microscopico di una seconda meteorite trovata a Vigarano Pieve, presso Ferrara, nel febbraio 1910* <sup>(1)</sup>.  
Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Avevo appena ultimato lo studio microscopico <sup>(2)</sup> della meteorite caduta a Vigarano Pieve nel gennaio 1910, che per mezzo del gentilissimo signor Martini mi giunse notizia di una seconda pietra meteorica trovata nello stesso comune circa un mese dopo la caduta della prima. In una lettera del 13 maggio 1910 il Martini mi comunicava che lo scorso febbraio a Vigarano Pieve, nella località detta Vignola, che dista circa 700 m. dal fondo Saracca, ove cadde la meteorite da me descritta, fu trovata dal sig. Quirino Morandi una seconda meteorite simile alla prima nei caratteri esterni, ma più piccola e cioè del peso di kg. 4½ circa. Distinguendo le due meteoriti dal cognome dei rispettivi proprietari il Martini chiamava la grande meteorite « Me-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> A. Rosati, *Studio microscopico della meteorite caduta a Vigarano Pieve, presso Ferrara, nel gennaio 1910*. Rend. R. Acc. Lincei, Cl. sc. fis. mat. nat., 1910, 1° sem., fasc. 12°.

teorite Cariani », la piccola « Meteorite Morandi », mi mandava i disegni e le dimensioni di ambedue, e infine aggiungeva che anche la meteorite Morandi era stata depositata nell'ufficio municipale di Vigarano Mainarda.

Pochi giorni dopo che io ebbi tali notizie, il sig. Gustavo Gabrielli di Ferrara, dietro mio consiglio, si recò a Vigarano Mainarda per vedere la nuova meteorite e riprodurre un modello in carta. Egli molto gentilmente in una lettera direttami il 20 maggio 1910, mi riferì le sue impressioni, e mi spedì oltre il modello in carta, anche la fotografia da lui eseguita e alcuni piccoli frammenti della meteorite Morandi, che ebbe dal sig. Martini. Frammenti più grandi mi furono poi inviati direttamente dal sig. Martini.

Dalle informazioni avute, dal modello, e dall'esame esterno dei frammenti risulta che la meteorite Morandi è provvista di una crosta di fusione



Fotografia della meteorite Morandi eseguita dal sig. Gabrielli —  $\frac{1}{3}$  della grandezza naturale.

nera con macchie di color nero lucido simile a quella della meteorite Cariani, e si distingue in una massa fondamentale di color grigio cenere scuro ed elementi condritici spesso biancastri o grigiastri, talora rossicci per alterazione in prodotti feriferi. Però le dimensioni dei condri, che in media misurano 1-2 mm. di diametro, sono generalmente inferiori a quelle osservate nella meteorite Cariani, e quindi è meno evidente l'aspetto porfirico della massa interna. Come nella meteorite Cariani, sono molto diffuse e visibili già ad occhio nudo le granulazioni giallognole lucenti della *pirrotite* (*troilite*?), e con una lente d'ingrandimento nelle formazioni condritiche si nota un minerale biancastro, di splendore vitreo, sfaldabile. La sua forma è più regolare di quella della meteorite Cariani; essa presenta cinque facce, tre quadrilateri allungate, due triangolari. Prendendo per base la faccia triangolare a maggiore sviluppo, si ha l'aspetto di un tronco di piramide alto cm.  $8\frac{1}{2}$ , largo cm. 15, lungo cm. 20.

Salvo la maggiore frequenza delle alterazioni ferifere già notate macroscopicamente, e dovute al lungo tempo, in cui la pietra meteorica dopo la sua caduta, fu esposta alle intemperie atmosferiche, i suoi caratteri micro-



scopici sono in tutto analoghi a quelli della meteorite Cariani; quindi per essi rimando senz'altro alla mia precedente Nota.

La meteorite Morandi è adunque una *condrite carboniosa di struttura tufacea*, in cui sono minerali essenziali: *olivina e pirosseno trimetrico della serie enstatite-bronzite*, frequentissimi: *ferro e pirrotite*, accessori: *augite, plagioclasio, vetro, cromite, materiale carbonioso*, e che presenta le seguenti formazioni condritiche:

- 1° condri di olivina e pirosseno trimetrico;
- 2° condri neri;
- 3° condri vetrosi;
- 4° condri olivinici;
- 5° condri di pirosseno trimetrico;
- 6° condri augitici.

È quindi evidente che essa appartiene alla stessa caduta del 22 gennaio 1910.

Ai signori Martini e Gabrielli, che mi diedero argomento alla presente comunicazione, rendo i dovuti ringraziamenti.

#### PERSONALE ACCADEMICO

Giunse all'Accademia la dolorosa notizia della morte del Socio nazionale senatore prof. GIOVANNI SCHIAPARELLI, avvenuta il 4 luglio 1910; apparteneva il defunto all'Accademia per l'Astronomia sino dal 25 febbraio 1875. Del Socio SCHIAPARELLI sarà fatta la Commemorazione nel prossimo anno accademico. La I. R. Accademia di Vienna espresse telegraficamente al Presidente della nostra Accademia le condoglianze.

E. M.

---



